

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
B 0 1 J 13/02			
A 6 1 K 7/00	T	7602-4C	
C 1 1 B 9/00	Z	9547-4H	
15/00		9547-4H	
		9342-4D	
		B 0 1 J 13/02	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平6-518644  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)2月17日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)8月22日  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 4 / 0 0 4 6 7  
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 1 9 4 4 9  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月1日  
 (31) 優先権主張番号 9 3 3 0 1 2 7 9 . 1  
 (32) 優先日 1993年2月22日  
 (33) 優先権主張国 欧州特許機構 (E P)  
 (31) 優先権主張番号 9 3 3 0 4 8 0 1 . 9  
 (32) 優先日 1993年6月18日  
 (33) 優先権主張国 欧州特許機構 (E P)

(71) 出願人 クエスト・インターナショナル・ビー・ブ  
 イ  
 オランダ国、1411・ジービー・ナードン、  
 ヒュイゼルストラートウェグ 28  
 (72) 発明者 パーチ、リチャード・アーサー  
 英国、シーティー21・6 ビージェイ、ケン  
 ト、ヒース、マーテロー・ドライブ 38  
 (72) 発明者 ネス、ジェレミー・ニコラス  
 英国、シーティー4・7 ジェイエヌ、ケン  
 ト、カンタベリー、チャーサム、リパー・  
 コート 22  
 (74) 代理人 弁理士 山崎 行造 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐湿性組成物

(57) 【要約】

難水溶性油を担持した無機キャリア物質の粒子と混合された、水又は水性溶液との接触時に放出されるように感水性のマトリックスの内部に封入された物質を含む組成物であって、高い相対湿度において安定な組成物が開示される。前記組成物を含む消費製品及び前記組成物の製造方法も開示される。

## 【特許請求の範囲】

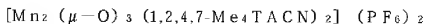
1. 難水溶性油を担持した無機キャリア物質の粒子と混合された、水又は水性溶液との接触時に放出されるように感水性のマトリックスの内部に封入された物質を含む組成物であって、高い相対湿度において安定な組成物。

2. 感水性のマトリックス中に封入された物質が、香料、風味剤、又は化粧品成分を含む、請求項1の組成物。

3. 感水性のマトリックス中に封入された物質が、有機金属錯体を含む、請求項1の組成物。

4. 有機金属錯体が漂白触媒を含む、請求項3の組成物。

5. 有機金属錯体が式：



のうちの1方を有し、式中TACNは1,4,7-トリアザシクロノナンである、請求項1乃至4のいずれか1請求項の組成物。

6. 感水性のマトリックスが、澱粉、改質澱粉、マルトデキストリン、シクロデキストリン、ガム、レジン、ポリビニルピロリジン、ポリビニルアルコール、セルロースエステル、又はそれらの組み合わせを含む、請求項1乃至5のいずれか1請求項の組成物。

7. 無機キャリア物質が20 nm未満の平均粒径を有する、請求項1乃至6のいずれか1請求項の組成物。

8. 無機キャリア物質がヒュームドシリカを含む、請求項7の組成物。

9. 沈降シリカ、シリカゲル、及びゼオライトの1種以上から成る追加の無機キャリア物質を含む、請求項8の組成物。

10. ヒュームドシリカの追加の無機キャリア物質に対する比率が1:0~1:20である、請求項9の組成物。

11. 感水性のマトリックスの内部に封入された物質が難水溶性油であり、マイクロカプセル内包体の15~80%w/wを構成する、請求項1乃至10のいずれか1請求項の組成物。

12. 感水性のマトリックスの内部に封入された物質が有機金属錯体であり、マイクロカプセル内包体の1～50%w/wを構成する、請求項1乃至10のいずれか1請求項の組成物。

13. 無機キャリア物質の粒子が0.1～80%w/wの難水溶性油を含む、請求項1乃至12のいずれか1請求項の組成物。

14. 無機キャリア物質の粒子が40～60%w/wの難水溶性油を含む、請求項13の組成物。

15. マイクロカプセル内包体の無機キャリア物質に対する比率が25：1～1：25の範囲内である、請求項1乃至14のいずれか1請求項の組成物。

16. マイクロカプセル内包体の無機キャリア物質に対する比率が1：1～1：20の範囲内である、請求項15の組成物。

17. マイクロカプセル内包体が33℃/90%相対湿度において（本明細書中の定義に従って）安定である、請求項1乃至16のいずれか1請求項の組成物。

18. 請求項1乃至17のいずれか1請求項の組成物を含む、固体の、実質的に乾燥した消費製品。

19. 感水性のマトリックスの内部に封入された物質と有機無機キャリア物質内の難水溶性油との合計量が0.01～10%w/wの範囲内である、請求項18の消費製品。

20. 粉末洗剤、タルク、自動食器洗い機用粉末洗剤、石鹸、棒状非石鹸系洗剤、シートコンディショナー、リムブロック、カーペットシャンプー、水性空気清涼及び消臭剤から選択される、請求項18の消費製品。

## 【発明の詳細な説明】

耐湿性組成物発明の分野

本発明は、水溶性ではあるが高い相対湿度の下でも安定な、感水性マトリックス（water-sensitive matrix）の中に封じ込まれた物質を含んでなる組成物、並びにかかる組成物の製造方法に関する。

発明の背景

香料その他の難水溶性の油を固体製品の中に封じ込めることによってそれらを拮抗成分から保護するようにしたマイクロカプセル内包製品については既に知られている。このような製品は、香料その他の難水溶性の油を感水性マトリックス中に組込むことによって作られるが、感水性マトリックスは澱粉、高分子又はその他の物質である。これらのマイクロカプセル内包製品は、その製品が水に遭遇するまでの間、香料の放出を制御するために使用することもでき、水に遭遇しなければ、香料が拡散によってゆっくりと放出されるようにしてもよい。このようなマイクロカプセル内包体は、洗濯用粉末洗剤、石鹸、自動皿洗い機用粉末洗剤その他実質的に乾燥した固形の消費者製品を含め、様々な消費者製品に配合される。これらの製品は、製造及び貯蔵の際に、マイクロカプセル内包体を破壊して香料を時期尚早に放出させてしまうような高い湿度に遭遇することがある。

高湿度条件は洗濯用粉末洗剤製造工場に頻繁に存在し、特にベースパウダーを噴霧乾燥する工場で多く見受けられるが、蒸々した天候の下ではタワー法以外の製造経路においても見受けられる。工場内部の条件が33℃/90%相対湿度になる可能性は少なくない。こうした条件下では、澱粉マイクロカプセル内包香料は急速に放出され、かつ、マイクロカプセル内包体の粉体はべつついた塊になって次第に潮解してしまう。したがって、洗濯用粉末洗剤基剤中に存在する拮抗物質から無防備な香料成分を保護するために澱粉又は同様の水溶性マイクロカプセル材料を使用することは通常は無理である。

同様に、非常に湿度の高い条件が石鹸製造工程においても頻繁にみられ、その上石鹸はその組織中にある程度の自由水を保持していることがある。このように

感水性マイクロカプセル内包体はこうした製品への使用には通常は適していない。

#### 先行技術文献の簡単な説明

澱粉マイクロカプセル内包油は各種製造されており、様々な製品に使用されている。製造技術及びマイクロカプセル用媒体の範囲については米国特許第345583号（N S C C）に記載されている。脳下製品に対して、香りの放出が制御されて起こるように、澱粉マイクロカプセル内包体が使用されている（欧州特許出願第480520号，Q u e s t 社）。洗剤の各種成分の作用から香料を保護するための澱粉内包体が欧州特許出願第070719号（U n i l e v e r 社）に開示されている。

香油を担持したシリカについても移しい報文がある。Zimmermann（英国特許第1306924号）は、香料をその自重の2.5倍までシリカに担持することができて、それがサラサラした粉体のままであることを発見した。この香料担持粉体は、香料の添加の均一性を高めるために、洗濯用粉末洗剤に配合されている。使用されたシリカは粒度 $10\mu\text{m}$ 未満の微細分散シリカゲルである。

同様の材料がWysoka Skola Chemiczno-Technologiczna（英国特許第2066839号）によって報告されており、多孔性水和二酸化ケイ素に香料を50%まで担持して洗濯用粉末洗剤に配合する。香料の揮発度がかなり低減することが観察されており、その製品の貯蔵時の化学変化が防止された。

Colgate Palmolive社（英国特許第2141730号）は、香料をキャリア粒子を紹介して洗濯用粉末洗剤に配合すると、洗濯した布地に有益な効果を与えることができることを発見している。このキャリア粒子はゼオライト又はクレーに香料を香料が最大25%となるまで吸収又は吸着させたものからなる。陰イオン性、非イオン性又は陽イオン性界面活性剤でさらに被覆すると、上記粒子の布地への付着性が改良されることが判明している（英国特許第2140820号）。

濡れると香料を放出するような香料添加粒子がProctor and Gamble社によって記載されている（欧州特許第332259号）。その一つの実施態様では、かかる粒子はシリカ粒子に香料を吸着させたものからなる。シリカは好ましくは粒度 $0.007\sim 2.5\mu\text{m}$ で表面積 $200\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカである。

かかる粒子における香料／シリカ比は好ましくは0.2 : 1 ~ 2.5 : 1で

ある。香料の保護作用を高めるには、香料／シリカ比が低いのが好ましい。これらの粒子は布地柔軟剤組成物に配合すると特に有用であることが判明している（欧州特許第332260号）。

これらの系の各々によって与えられる保護の程度は漂白剤含有組成物中の香料に対しては限界がある。澱粉系は非常にジメジメした大気中で壊れやすく、シリカ系は香料をマイクロカプセル内部に完全に封じ込めるものではなくて香料を吸収又は吸着するものである。香料が製品中の拮抗物質と比較的自由に接触してしまう。粒子内の香料の安定性を改良するために、粒子を各種の材料で被覆することが行われてきた。30℃を超える温度で融解する脂肪酸又は脂肪アルコールで被覆した水溶性マイクロカプセル内包体がHenkel社（ドイツ国特許第2406410号）によって製造されている。これらの粒子は封入物質を大気中の酸素、湿気、アルカリ又は漂白剤による攻撃から保護し、その粒子内容物は30℃を超える温度の水の中で放出される。

別の例（Norda社、英国特許第1517124号）では、芳香性ウレアピーズが無定形無機吸着剤とデキストリン（バインダーとして）の混合物で被覆される。これらの粒子は、周囲条件下では長期に渡って徐々に香気を放つが、濡れれば急速に香気を放出する。上記の無機吸着剤は80~400m<sup>2</sup>/gの表面積を有し、その内部に吸着された芳香物質を含んでいる。

さらに別の例（Rhône Poulenc社、欧州特許第359630号）では、硫酸ナトリウムに液体成分を8~12%の添加量で含ませて、その粒子をシリカと1~4%で混合する。シリカの粒度は75μm未満であり、加工処理の間はシリカには液体を保持しない。

さらに、高分子膜を用いて製造されるシリカ内包体の例も2つある。最初の例（孔宣堂、特開昭55-78965号公報）では、香料をシリカゲル（表面積70~1000m<sup>2</sup>/g）に吸着させた後でシクロデキストリンで被覆する。この粒子は良好な保香性、貯蔵性、燃焼性、揮蒸性及び芳香性を有しており、脱臭剤及び殺虫剤に使用されている。二番目の例（ライオン、特開昭61-155307号公報

）では、香料をシリカに吸着させて、そのシリカを水溶性高分子（澱粉）で被覆する。

製品に澱粉マイクロカプセル内包体が含まれていると同時にシリカが組織化剤として含まれているような別の系も報告されている。このような系には、可食性油をシリカで増粘するというPillsbury（米国特許第3397065号）が挙げられる。また、マイクロカプセル内包フレーバーはチューインガムにも添加されており、シリカが組織化助剤として用いられている（I F F 社、米国特許第3920849号）。内包フレーバーは布地柔軟剤及びオーデコロンにも添加されており、これらの製品にはシリカが沈殿防止剤として含まれている（I F F 社、米国特許第4446032号、同第4428869号）。しかし、これらの系においては、シリカと澱粉は緊密に接触しておらず、粒子間の相互作用についても述べられていない。また、香料又はフレーバー成分は、加工処理時には、シリカ粒子には吸着も吸収もされない。

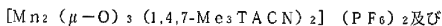
#### 発明の概要

一つの態様では、本発明は、水又は水溶液と接触した時に放出されるように水溶性又は水分散性（これ以降「感水性」という）のマトリックスの中に封じ込まれた物質を、高い相対湿度の下での粒子の崩壊及び／又は被内包物質の放出に対して当該組成物が安定となるように難水溶性の油を担持した多孔性無機キャリア材料と混合したもののからなる組成物を提供する。

内包される物質は、マイクロカプセル内包体の水に溶解して当該被内包物質が放出されてその添加目的に適う機能が発揮されるような時まで、外界及び／又はそのマイクロカプセル内包体を添加する製品に含まれる他の成分から隔離しておくのが好ましい物質であればどのようなものであってもよい。被内包物質は有機質のものでも無機質のものでもよく、水に溶解性のものでも不溶性のものでもよい。好適な有機系被内包物質は難水溶性の油（無機キャリア材料に担持された油と同一であっても異なるものであってもよい）であり、例えば香料、フレーバー又は油性の化粧品成分である。本発明では、ある油について、20℃において95mlの水に5ml未満しか溶解しなければ、その油を「難水溶性」とみなす。

その他の無機質、有機質又は有機金属質の好適な被内包物質は、漂白剤、漂白活性化剤又は漂白触媒である。後者の具体例は、欧州特許出願公開第0458397号、同第0458398号及び同第0509787号に記載されているような、Fe、特

にMnのような金属イオンと有機配位子を含む錯体である。このような錯体は下記の式で表される。



式中、TACNは1,4,7-トリアザシクロノナンである。これらの化合物は濃縮洗浄組成物に有用であるので、本発明の組成物はこうした濃縮洗浄組成物において格別の用途を見出させる。

感水性マトリックス材料は、例えば、澱粉、改質澱粉、マルトデキストリン、シクロデキストリン、ガム類、レジン、ポリビニルピロリジン(PVP)やポリビニルアルコール(PVA)やセルロースエステルのような合成又は半合成高分子、並びにこれらの組合せである。好ましいマトリックス材料には改質澱粉が含まれる。マイクロカプセル内包体(すなわち、感水性マトリックス内に封じ込められた物質)は、噴霧乾燥によって都合よく製造することができ、通例は粒状であって、その結果組成物全体も粒子状である。

マイクロカプセル内包体と混合するのに用いられる無機キャリアは、Aerosol 300(登録商標、Degussa社製)のような、粒度20nm未満のヒュームドシリカであるのが好ましい。ヒュームドシリカを追加の無機キャリア材料と混合してもよく、かかる材料は沈降シリカ、シリカゲル又はゼオライトであり、Neosyl GP(登録商標、Crosfield社製)のような粒度20μm未満のものが好ましい。ヒュームドシリカと追加無機材料との重量比は1:0から1:20の間、好ましくは20:1から1:4の間である。

かかる無機材料に、難水溶性油を0.1~80%w/w、好ましくは4~60%担持する。

好適な難水溶性油は、例えば、香料、フレーバー、モイスチャライザー、エモリエントその他の化粧品成分である。マイクロカプセル内包体と難水溶性油担持



無機キャリアとの重量比は 2.5 : 1 ~ 1 : 2.5 の範囲、好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 2.0 の範囲、さらに好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 2.0 の範囲内にある。

本発明の組成物は固形の実質的に乾燥した消費者製品に添加することができ、かかる製品においては、製品の製造及び貯蔵期間中、被内包物質は基剤中の拮抗

成分の作用から保護され、しかもマイクロカプセル内包体は高温度的もたらす作用から保護されるはずである。

したがって、本発明は、水と接触した時に香料その他の物質を放出するようなマイクロカプセル内包体にして、難水溶性の油を担持した多孔性無機キャリア材料と混合したマイクロカプセル内包体を提供する。したがって、このマイクロカプセル内包体はジメジメした大気中に存在する水蒸気的作用から保護され、その結果、こうした条件下でも組成物はサラサラした状態を保ち続け、マイクロカプセル内包物質が放出されるのは水又は水溶液と接触した場合に限られる。

一つの実施態様では、本発明の組成物は次のようにして製造される。

- i 水溶性マトリックスと内包すべき物質とを噴霧乾燥してマイクロカプセル内包体を形成させる；
- ii 難水溶性油を 1 種類以上の無機キャリア材料の粒子と混合する；
- iii この 1 種類又は複数の油担持キャリア材料を上記マイクロカプセル内包体と混合する。

2 種類以上の無機キャリア材料を使用する場合、マイクロカプセル内包体に対して無機キャリア材料を添加する順序に決定的な重要性はないが、マイクロカプセル内包体にヒュームドシリカを添加するのは第二の無機キャリア材料の添加の後であるのが好ましい。

香料のような難水溶性油を含有するマイクロカプセル内包体を製造するには、水に 2.5 ~ 5.0 w/w、通例 4.0 % の澱粉（又はその他の感水性マトリックス）を加えた溶液又は懸濁液を調製し、澱粉と被内包物質の合計量の 1.5 ~ 8.0 w/w、好ましくは 2.0 ~ 5.0 %、通例 4.0 % を占めるような量の香料その他の難水溶性油を加える。こうして得られたエマルジョンを、慣用の噴霧乾燥技術、例えば、回転霧化装置をもつ入口温度 200 °C 超、通例 240 °C 付近で出口温度

120℃未満、通例100℃以下の噴霧乾燥機、を用いて噴霧乾燥する。

他方、被内包物質が有機金属錯体の場合、マイクロカプセル内包体中の有機金属錯体の量は内包体の1%w/w程度まで低くしてもよく、通例は2.5%w/w以上、50%w/w以下である。

シリカ（又は他の無機キャリア）は粉体を流動化させるために例えばTatham Forbergミキサーのような適当なミキサーの中で振盪し、かかる流動化シリカに対して香料などの難水溶性油を噴霧して均一な粉体が得られるまで混合を続ける。

通例、水放出性マイクロカプセル内包体はリボン式ミキサーやタンブル式ミキサーのような適当なミキサーの中に入れ、難水溶性油を含んだヒュームドシリカを加えて混合して均一な粉体を得る。難水溶性油を含んだ第二の無機キャリアを使用する場合には、ヒュームドシリカの添加前に第二無機キャリアをミキサーに加えておけばよく、この場合も均一な粉体が得られるまで混合を続ける。

本明細書中で用いる「香料」という用語は、適当な稀釈用溶剤と適宜混合した1種類以上の香料成分からなる実質的に水に不溶性の組成物であって、それが配合される製品及び／又は皮膚、毛髪又は布地に望ましい香りを付与するために用いられるもののことをいう。香料成分とは、その臭覚に対する作用効果を唯一又は主たる理由として香料に添加される香料の成分のことである。

香料成分は、精油（essential oil）、絶対精油（absolute）、樹脂状物（resinoid）、樹脂類、コンクリート（concrete）などの天然産物であってもよいし、飽和及び不飽和の脂肪族、炭素環式及びヘテロ環式化合物を含めた意味での、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エーテル類、酸、エステル類、アセタール類、ケタール類、ニトリル類などの合成香料成分であってもよい。かかる香料成分の具体例は、ゲラニオール、酢酸ゲラニル、リナロール、酢酸リナリル、テトラヒドロリナロール、シトロネロール、酢酸シトロネリル、ジヒドロミルセノール、酢酸ジヒドロミルセニル、テトラヒドロミルセノール、テルビネオール、酢酸テルビニル、ノボル、酢酸ノビル、2-フェニルエタノール、酢酸2-フェニルエチル、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、サリチル酸ベン

ジル、酢酸スチラリル、安息香酸ベンジル、サリチル酸アミル、ジメチルベンジルカルビノール、酢酸トリクロロメチルフェニルカルビニル、酢酸p-tert-ブチルシクロヘキシル、酢酸イソノニル、酢酸ベチベリル、ベチベロール、 $\alpha$ -ヘキシルシナムアルデヒド、2-メチル-3-(p-tert-ブチルフェニル)プロパナール、2-メチル-3-(p-イソプロピルフェニル)プロパナール、3-(p-tert-ブチルフェニル)プロパナール、酢酸トリシクロデセニル、プロピオン酸トリシクロデ

セニル、4-(4-ヒドロキシ-4-メチル-ペンチル)-3-シクロヘキセンカルボアルデヒド、4-(4-メチル-3-ペンテニル)-3-シクロヘキセンカルボアルデヒド、4-アセトキシ-3-ペンチルテトラヒドロピラン、3-カルボキシメチル-2-ペンチルシクロペンタン、2-n-ヘプチルシクロペンタノン、3-メチル-2-ペンチル-2-シクロペンテノン、n-デカナール、n-ドデカナール、9-デセノール-1、イソ酪酸フェノキシエチル、フェニル-アセトアルデヒドジメチル-アセタール、フェニルアセトアルデヒドジエチルアセタール、ゲラニルニトリル、シトロネリルニトリル、酢酸セドリル、3-イソカンフィルシクロヘキサノール、セドリルメチルエーテル、イソロンギフォラノン、オーベピンニトリル、オーベピン、ヘリオトロピン、クマリン、オイゲノール、バニリン、ジフェニルオキシド、ヒドロキシシトロネラール、イオノン類、メチルイオノン類、イソメチルイオノン類、イロン類、cis-3-ヘキセノールとそのエステル類、インダン系ムスク香料、テトラリン系ムスク香料、イソクロマン系ムスク香料、マクロ環状ケトン、マクロラクトン系ムスク香料、エチレンブラシレート、芳香族ニトロ系ムスク香料である。

上記香料に適した溶剤及び稀釈剤は、例えば、フタル酸ジエチル、クエン酸トリエチル、エタノール、イソプロパノール、ジプロピレングリコールなどである。

本発明の組成物は、洗濯用粉末洗剤、石鹸類、シートコンディショナー、棒状の非石鹸系洗剤(NSD)、タルク、リムブロック、カーペットシャンプー、水性エアフレッシュナー、自動皿洗い機用粉末洗剤、消臭剤のような、水と接触させることの意図されている実質的に乾燥した固形消費者製品への添加に適している。乾燥粉末製品(洗濯用粉末洗剤、タルク、カーペットシャンプー、水性エア

フレッシュナー、自動皿洗い機用粉末洗剤、消臭剤)については、適当な製造段階においてこれらの粉末製品に本発明の組成物をブレンドすればよい。その他の製品(シートコンディショナー、棒状NSD)は高温の液体として混合されるが、本発明の組成物は80℃未満のかかる液体に添加すればよい。本発明の組成物は、製品中の内包物質と無機キャリア内部又は表面の難水溶性油との合計濃度が製品の0.01%から10%w/wの間になるように添加し得る。内包物質が有機金属錯体である場合には、製品に加えるべき組成物全体の量は、製品中の有機金属

錯体の量が0.001%w/w程度の低さになるようなものであってもよい。本発明の組成物の他に、製品には、自由状態で存在する香料、フレーバー又は化粧品成分を別個に慣用的な手法で加えてもよい。

#### 組成物の安定性試験:

開放ガラス容器内に本発明の組成物を33℃/90%相対湿度(RH)の条件下で6時間保存する。上記期間経過後に、組成物の流動性を評価するために組成物を視覚的に検査した。保存前の組成物に比べてその流動性に大幅な変化が現れた場合には、その組成物を「粘着性(sticky)」と表現する。保存してもサラサラした流動性を保持しているものについては、水放出性マイクロカプセル内包体の完全さを評価するための顕微鏡検査を行った。マイクロカプセル内包体が完全に無傷であることが観察されれば、その組成物を「安定」と表現する。ただし、顕微鏡下で僅かな崩壊が認められたとしても、その内包物質が時期尚早にかなりの量放出されてしまうことを必ずしも意味するものではなく、多くの場合許容範囲内にあると考えられる。

#### 実施例1

40%の香料油を含む澱粉マイクロカプセル内包体を調製した。澱粉は改質ワキシーとうもろこし澱粉(modified waxy maize starch)(カプセル(Capsul)(登録商標)、ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・コーポレーション(National Starch & Chemical Corp.)製)であり、香料は洗剤粉末中の漂白剤成分による攻撃に対して感受性のある香料成分のフレッシュネス・アコード(freshn

ess accord) (以下の組成の芳香剤 A) であった。マイクロカプセル内包体は、当業者によく知られている通常の噴霧乾燥法によって調製した。水中 40% w/w の澱粉の溶液を調製し、澱粉と香料の総量の 40% となるのに十分量の香料を添加した。このエマルジョンを、ロータリー噴霧器を備えたナイロ・モービル・マイナー (Niro Mobile Minor) を使用して、240℃ の入口温度及び 100℃ の出口温度で噴霧乾燥した。

#### 芳香剤 A

	%w/w
アドキサル (Adoxal) (登録商標) (Givaudan) <sup>1</sup>	1.0
DEP (=ジエチルフタレート) 中 50% のアルデヒド C 9	7.0
DEP 中 50% のアルデヒド C 10	16.0
DEP 中 50% のアルデヒド C 11 (ウンデシレン)	30.0
DEP 中 50% のアルデヒド C 12	10.0
DEP 中 50% のメチルノニルアセトアルデヒド	36.0

<sup>1</sup> ギバウダン・ロウレ (Givaudan-Roure) によって供給された香料材料。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様にして、40% w/w の揮発性油 (レモン・カリフォルニアン (Lemon Californian)) を含む澱粉マイクロカプセル内包体を製造した。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様にして、澱粉 (カプセル (登録商標)) 及び合成ポリマー (PVA 98.5% モル加水分解されたもの、分子量 25,000、ポリサイエンシーズ・インク (Polysciences Inc.) 製) の 4 : 1 の比率の混合物を使用して、マイクロカプセル内包体を製造した。

#### 実施例 4

シリカ中 50% の香料を含むシリカ吸収物を調製した。シリカはヒュームドシリカ (エアロゾル (Aerosol) 300 (登録商標)、粒度 7 nm) であった。香料は、布の洗浄用粉末において典型的に使用されるものであった (以下の組成の芳香剤 B)。吸収物は、単一のタンブルミキサー (tumble mixer) 中でシリカ上に香料

を噴霧し、一晚攪拌することによって製造した。

### 芳香剤 B

	%w/w
アンサー (Anther) (Quest) <sup>1</sup>	1.0
クマリン	2.0
ギラン (Gyrane) (Quest)	0.5
ヘキシルシンナムアルデヒド	18.0
ジャスモシクレン (Jasmacyclene) (Quest)	5.0
ジャスモピラン・フォルテ (Jasmopyrane forte) (Quest)	4.0
リリアル (Lilial) (Givaudan) <sup>2</sup>	10.0
リクセトン (Lixetone) (Quest)	8.0
$\alpha$ -イソメチルイオノン	5.0
パラ-tert-ブチル-シクロヘキシルアセテート	5.0
フェニルエチルアルコール	5.0
ピバシクレン (Pivacyclene) (Quest)	0.5
テトラヒドロリナロール	6.0
トラセオリド (Traseolide) (Quest)	20.0

<sup>1</sup> クエスト・インターナショナルによって供給された香料材料。

<sup>2</sup> ギバウダン・ロウレ (Givaudan-Roure) によって供給された香料材料。

### 実施例 5

実施例 4 と同様にして、50%w/w の無臭性油 (イソプロピルミリステート) を含むシリカ吸収物を製造した。

### 実施例 6

実施例 4 と同様にして、沈降シリカ (ネオシル (Neosyl) GP (登録商標)、粒度 18  $\mu$ m) を使用し、50% の香料 (芳香剤 B) を含むシリカ吸収物を製造した。

### 実施例 7

実施例 6 と同様にして、沈降シリカ (ネオシル (Neosyl) GP (登録商標)) を使用し、50% の無臭性油 (イソプロピルミリステート) を含むシリカ吸収物を製

造

した。

#### 実施例 8

タンブルミキサーを使用して、実施例 1 のマイクロカプセル内包体を実施例 4 及び 6 の吸収物と混合することによって、一連の粉末香料を製造した。混合物とそれら中の実施例 1、4、及び 6 からの成分の相対比率を第 1 表に示す。サンプルを 33℃ 及び 90% RH で 6 時間貯蔵し、目視により流動性を検査し、顕微鏡によってこれらの条件下での澱粉マイクロカプセル内包体の安定性を評価した。結果を第 1 表に示す。この系に関して、ヒュームドシリカの沈降シリカに対する比率が 1.7 : 1 以上である場合、マイクロカプセル内包体は貯蔵期間中に全く影響うけないままであることが分かる。

第1表 難水溶性油を充填したシリカ

サンプル	澱粉マイクロカ プセル内包体	ヒュームド シリカ吸収物	沈降シリカ吸収物	ヒュームドシリカ シリカに対する比率	マイクロカプセル 内包体の安定性 <sup>1</sup>	流動性 <sup>2</sup>
A	0.50	0.00	0.50	0.00	U	S
B	0.50	0.50	0.00	∞	S	F
C	0.40	0.40	0.20	2.00	S	F
D	0.40	0.20	0.40	0.50	U	S
E	0.20	0.60	0.20	3.00	S	F
F	0.20	0.20	0.60	0.30	U	F
G	0.05	0.90	0.05	18.00	S	F
H	0.05	0.60	0.35	1.70	S	F
I	0.05	0.35	0.60	0.58	U	F
J	0.05	0.05	0.90	0.06	U	F

1. S = 安定      U = 不安定  
 2. F = さらにさら      S = 粘着性



実施例1のようにして封入された香料をヒュームドシリカ及び／又は沈降シリカと混合することによって、一連の粉末香料を製造した。これらを第2表に示す。サンプルを33℃/90%RHで6時間貯蔵し、澱粉マイクロカプセル内包体の安定性と粉末の流動性を検査した。結果を第2表に示す。これらの結果は、どのサンプルも貯蔵中に安定ではないこと、及び高い湿度の影響から澱粉を保護する場合シリカは難水溶性の油を含むことが必要であることを示している。

第2表一難水溶性油を充填していないシリカ

サンプル	澱粉マイクロカプセル 内包体	ヒュームドシリカ	沈降シリカ	マイクロカプセル 内包体の安定性 <sup>1</sup>	流動性 <sup>2</sup>
K	0.50	0.00	0.50	U	S
L	0.50	0.50	0.00	U	F
M	0.40	0.40	0.20	U	F
N	0.40	0.20	0.40	U	F

1. S = 安定      U = 不安定  
 2. F = ささら      S = 粘着性

## 実施例10

粉末化された香料を含む洗濯用粉末を製造した。実施例8(E)の粉末化され

た香料を洗濯用粉末ベース（米国特許第4663068号の実施例10と同様のもの）に添加して香料の合計濃度を0.6%にした。感水性のマイクロカプセル内包体中に含まれる香料はレモン・カリフォルニアン油であった。洗濯用粉末の臭気は満足

。

#### 実施例11

粉末化された香料を含む化粧石鹸を製造した。実施例8（E）の粉末化された香料を化粧石鹸ベースに添加して香料の合計濃度を1.2%にした。シリカ（ヒュームドシリカ及び沈降シリカ）中に含まれる香料は花のタイプ（floral type）であり、澱粉マイクロカプセル内包体の香料は爽やか（fresh）／シトラスのものであった。爽やかな石鹸の臭気は花のようであったが、使用時に水で湿らせるとその臭気はより爽やかなシトラス的な匂いに変化した。

#### 実施例12

実施例11と同様にして粉末化された香料を含む化粧石鹸を製造したが、但し、シリカ（ヒュームドシリカ及び沈降シリカ）は無臭性油（イソプロピルミリスレート）を含んだ。石鹸は乾燥時には無視できる臭気しか有していないが、使用時に水で湿らせるとより爽やかなシトラス的な匂いが認められた。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年11月17日

【補正内容】

#### 請求の範囲

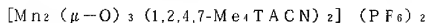
1. 物質と無機キャリア材料の粒子を含む組成物であって、物質は水又は水性溶液との接触時に放出されるように感水性のマトリックスの内部に内包されており、内包された物質は組成物が高い相対湿度において安定であるように難水溶性の油を担持した無機キャリア材料の粒子と混合されている、組成物。

2. 感水性のマトリックス中に内包された物質が、香料、風味剤、又は化粧品成分を含む、請求項1の組成物。

3. 感水性のマトリックス中に内包された物質が、有機金属錯体を含む、請求項1の組成物。

4. 有機金属錯体が漂白触媒を含む、請求項3の組成物。

5. 有機金属錯体が式：



のうちの1方を有し、式中TACNは1,4,7-トリアザシクロノナンである、請求項1乃至4のいずれか1請求項の組成物。

6. 感水性のマトリックスが、澱粉、改質澱粉、マルトデキストリン、シクロデキストリン、ガム、レジン、ポリビニルピロリジン、ポリビニルアルコール、セルロースエステル、又はそれらの組み合わせを含む、請求項1乃至5のいずれか1請求項の組成物。

7. 無機キャリア材料が20nm未満の平均粒径を有する、請求項1乃至6のいずれか1請求項の組成物。

8. 無機キャリア材料がヒュームドシリカを含む、請求項7の組成物。

9. 沈降シリカ、シリカゲル、及びゼオライトの1種以上から成る追加の無機キャリア材料を含む、請求項8の組成物。

10. ヒュームドシリカの追加の無機キャリア材料に対する比率が1:0～1:20である、請求項9の組成物。

11. 感水性のマトリックス中に内包された物質が難水溶性油であり、マイクロカプセル内包体の15～80%w/wを構成する、請求項1乃至10のいずれか1請求項

の組成物。

12. 感水性のマトリックスの内部に内包された物質が有機金属錯体であり、マイクロカプセル内包体の1～50%w/wを構成する、請求項1乃至10のいずれか1請求項の組成物。

13. 無機キャリア材料の粒子が0.1～80%w/wの難水溶性油を含む、請求項1乃至12のいずれか1請求項の組成物。

14. 無機キャリア材料の粒子が40～60%w/wの難水溶性油を含む、請求項13の組成物。

15. マイクロカプセル内包体の無機キャリア材料に対する比率が25:1～1:25の範囲内である、請求項1乃至14のいずれか1請求項の組成物。

16. マイクロカプセル内包体の無機キャリア材料に対する比率が1:1～1:20の範囲内である、請求項15の組成物。

17. マイクロカプセル内包体が33℃/90%相対湿度において安定である、請求項1乃至16のいずれか1請求項の組成物。

18. 請求項1乃至17のいずれか1請求項の組成物を含む、固体の、実質的に乾燥した消費製品。

19. 感水性のマトリックス中に内包された物質と有機無機キャリア材料内の難水溶性油との合計量が0.01～10%w/wの範囲内である、請求項18の消費製品。

20. 粉末洗剤、タルク、自動食器洗い機用粉末洗剤、石鹼、棒状非石鹼系洗剤、シートコンディショナー、リムブロック、カーペットシャンプー、水性空気清涼剤及び消臭剤から選択される、請求項18の消費製品。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter. natl Application No PCT/EP 94/00467
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C11D17/00 A61K7/00 C11D11/00 C11D17/06 C11D13/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C11D A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,3 868 336 (L.R.MAZZOLA ET AL.) 25 February 1975 see column 4, line 28 - line 35 see column 10, line 51 - line 67 see column 14, line 3 - line 14 see claims ---	1,2, 18-20
Y	US,A,3 681 248 (F.E.GOULD ET AL.) 1 August 1972 see claims ---	1,2, 18-20
A	US,A,3 821 436 (W.G.FRY) 28 June 1974 see the whole document ---	1,2, 6-11, 13-20
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 May 1994		13.06.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 RIV Rurewij Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pelli Wabiat, 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.  
PCT/EP 94/00467

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,Z 528 700 (SODA AROMATIC COMPANY LTD) 23 December 1983 see claims -----	1,18-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 Intern. Appl. No.  
**PCT/EP 94/00467**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3868336	25-02-75	CA-A- 962158	04-02-75
US-A-3681248	01-08-72	US-A- 3772215	13-11-73
		US-A- 3576760	27-04-71
		US-A- 3660071	02-05-72
US-A-3821436	28-06-74	NONE	
FR-A-2528700	23-12-83	JP-A- 59000065	05-01-84
		CH-A- 657272	29-08-86
		GB-A,B 2124237	15-02-84
		US-A- 4511496	16-04-85



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 1 D	3/50	9546-4H	
	9/44	9546-4H	
	17/00	9546-4H	

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, G B, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, V N

(72) 発明者 ベリング、キース・ダグラス  
 英国、ディーエヌ24・8エイチエス、ケン  
 ト、アシュフォード、マルバーン・ロード